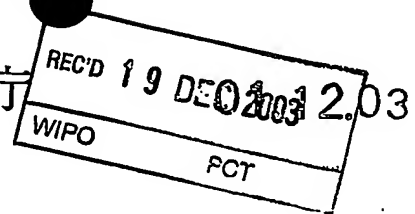


10/537152  
PCT/JP03/15343

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 4月21日

出願番号  
Application Number: 特願2003-116164  
[ST. 10/C]: [JP2003-116164]

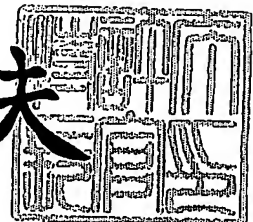
出願人  
Applicant(s): 東京応化工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月14日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3084310

【書類名】 特許願

【整理番号】 PTOK03-003

【提出日】 平成15年 4月21日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎殿

【国際特許分類】 H01L 21/027

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 平山 拓

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 山田 知孝

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 川名 大助

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 田村 弘毅

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 佐藤 和史

【特許出願人】

【識別番号】 000220239

【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社

【代表者】 内田 春彦

## 【代理人】

【識別番号】 100071825

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 阿形 明

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100095153

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 水口 崇敏

## 【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-382898

【出願日】 平成14年12月 2日

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033547

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9104550

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 反射防止膜形成用組成物

【特許請求の範囲】

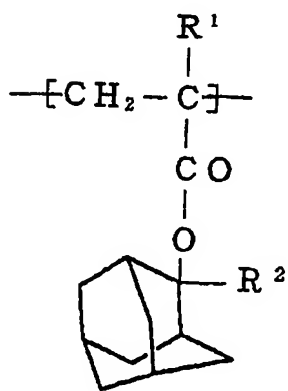
【請求項1】 (A) (a<sub>1</sub>) (ヒドロキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位 10～90モル%、(a<sub>2</sub>) (アルコキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位 0～50モル%及び(a<sub>3</sub>) アルキル又はフェニルシルセスキオキサン単位 10～90モル%からなるラダー型シリコン共重合体、(B) 熱又は光により酸を発生する酸発生剤及び(C) 架橋剤を有機溶剤に溶解してなり、かつ ArF レーザーに対する光学パラメーター (k 値) が 0.002～0.95 の範囲の反射防止膜を形成しうることを特徴とする反射防止膜形成用組成物。

【請求項2】 (A) 成分、(B) 成分及び(C) 成分に加えて、さらに(D) 線状ポリマーを含有する請求項1記載の反射防止膜形成用組成物。

【請求項3】 前記(D) 線状ポリマーが、少なくとも水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル単位を含むポリマーである請求項2記載の反射防止膜形成用組成物。

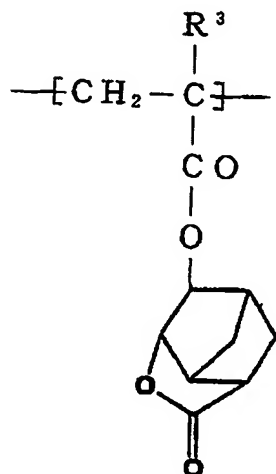
【請求項4】 前記(D) 線状ポリマーが、少なくとも水酸基含有脂肪族多環式基を有する(メタ)アクリル酸エステル単位を含むポリマーである請求項3記載の反射防止膜形成用組成物。

【請求項5】 前記(D) 線状ポリマーが、(d<sub>1</sub>) 一般式  
【化1】

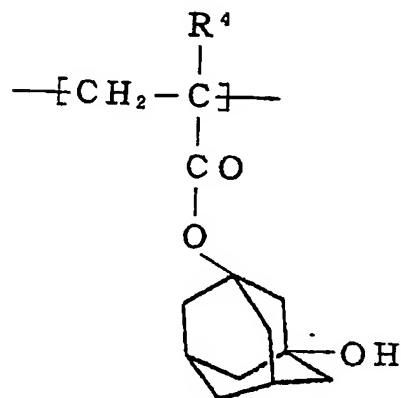


(式中、 $R^1$ は水素原子又はメチル基、 $R^2$ は低級アルキル基である)  
で表わされる構成単位 10～60 モル%、(d<sub>2</sub>) 一般式

【化 2】



(式中の  $R^3$  は水素原子又はメチル基である)  
で表わされる構成単位 30～80 モル%、及び (d<sub>3</sub>) 一般式  
【化 3】



(式中、 $R^4$ は水素原子又はメチル基である)  
で表わされる構成単位 10～50 モル%からなる線状共重合体である請求項 3 記載の反射防止膜形成用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リソグラフィ工程により半導体デバイスを製造する場合に用いるレジスト材料において、下地基材とレジスト膜との中間に設けるための反射防止膜形成用組成物に関するものである。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

近年、半導体素子の微細化が進むとともに、その製造に用いられるリソグラフィ工程についてよりいっそうの微細化が求められるようになってきている。そして、一般に半導体製造に際しては、シリコンウエーハ、シリコン酸化膜、層間絶縁膜などの基材の上に、リソグラフィ技術を用いてレジストパターンを形成し、これをマスクとして基材をエッチングすることが行われているが、微細化のためにはレジストについて、微細なパターンを解像しつつ、しかも高い精度でのレジストパターン線幅の制御の実現が必要とされる。

#### 【0003】

ところで、このことを実現しようとするれば、パターン形成の際にレジストに照射される放射線における、レジスト膜と下地基材との境界で起こる反射が重大な意味をもってくる。すなわち、レジスト膜と下地基材間で放射線の反射が起ると、レジスト中での放射線強度が変化する結果、レジストパターンの線幅が変動し、正確なパターンが得られなくなる。

#### 【0004】

このような障害を抑制するために、レジストと下地基材との間に反射防止膜や保護膜などの被膜を設けることが行われているが、これらの被膜を構成する材料のエッチング速度は、レジストのそれと近似しているため、レジストパターンを転写するときに障害となる上に、これらの被膜を除去する際にレジストパターンの膜減りや形状が劣化するなどのトラブルを生じ、基材の加工精度を低下させるという欠点を伴う。

#### 【0005】

また、十分なエッチング耐性を確保するためにレジスト膜の膜厚を大きくすることも行われているが、この膜厚をあまり大きくすると、レジストパターンの線幅とレジスト膜の厚さとのアスペクト比が高くなり、現像工程においてレジスト

パターン特にアイソレートパターンのパターン倒れや、露光工程におけるレジストの解像力低下を生じるという欠点がある。

【0006】

そのほか、レジスト膜と被膜すなわち下層有機層との間に、中間層を設ける三層レジストプロセスも行われており、この中間層については、その上で再現性のよいレジストパターンを良好な形態で形成させうること、プラズマエッチングに対して高い耐性を有するとともに、下層有機層との間に高いプラズマエッチング選択性を有していること、アルカリ現像液に対し耐性を有することなどの特性が要求されることから、この要求を満たすため、これまでにいくつかの材料が提案されている。

【0007】

例えば、無機系又は有機系シラン化合物の加水分解物及び／又は縮合物からなる中間層を設けることが提案されているが（特許文献1参照）、この中間層は、シラン化合物を含む塗布液を用いる関係上、成膜の際には、慣用のスピンコーティング法を用いることができず、専用のコータートラックを用いなければならない上に、縮合反応の際に生じる副生成物を除去するため、300℃以上という高温での焼成を必要とし、また放射線に対する発色団を安定に導入することができないため、反射防止能力の付与がむずかしいなどの欠点を有している。

【0008】

また、誘電体層状に、周期表ⅢⅠa、Ⅳa、Ⅴa、Ⅵa、ⅦⅠa、ⅧⅠⅠ、Ⅰb、ⅡⅠb、ⅢⅠb、Ⅳb又はⅤb族の中から選ばれた無機元素を含む有機反射防止ハードマスクも提案されているが（特許文献2参照）、このものも放射線に対する発色団の安定な導入ができないため、ケースバイケースにおいて必要な反射防止能力の調整ができないという欠点がある。

【0009】

【特許文献1】

特開2002-40668号公報（特許請求の範囲等）

【特許文献2】

特開2001-53068号公報（特許請求の範囲等）

## 【0010】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、有機溶剤に可溶で慣用のスピニング法により簡単に塗布することができ、保存安定性がよく、しかも放射線を吸収する発色団を導入することにより、その反射防止能力の調整が可能な反射防止膜形成用組成物を提供することを目的としてなされたものである。

## 【0011】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、レジスト膜と下地基材の間に設けることにより効率よく反射防止を行いうる中間層、いわゆる三層レジストプロセスのハードマスク材料について種々研究を重ねた結果、特定の組成をもつラダー型シリコン共重合体と酸発生剤と架橋剤を含む組成物が有機溶剤に可溶で、慣用のスピニング法により簡単に塗布することができ、かつ放射線を吸収する発色団の導入が容易で、適当に調整された反射防止能力をもつ安定な反射防止膜を形成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

## 【0012】

すなわち、本発明は、(A) (a<sub>1</sub>) (ヒドロキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位 10～90 モル%、(a<sub>2</sub>) (アルコキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位 0～50 モル% 及び (a<sub>3</sub>) アルキル又はフェニルシルセスキオキサン単位 10～90 モル% からなるラダー型シリコン共重合体、(B) 熱又は光により酸を発生する酸発生剤及び (C) 架橋剤を有機溶剤に溶解してなり、かつ ArF レーザーに対する光学パラメーター (k 値) が 0.002～0.95 の範囲の反射防止膜を形成しうることを特徴とする反射防止膜形成用組成物を提供するものである。

## 【0013】

## 【発明の実施の形態】

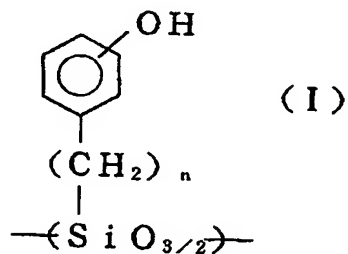
本発明の反射防止膜形成用組成物は、(A) ラダー型シリコン共重合体と、(B) 熱又は光により酸を発生する酸発生剤と (C) 架橋剤とを必須成分として含有するものである。



【0014】

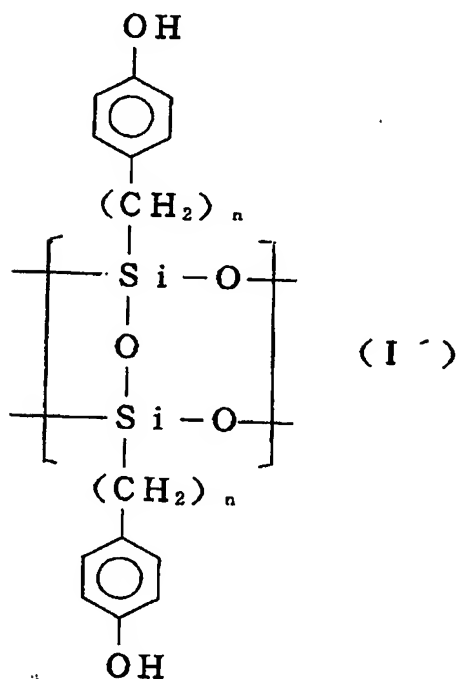
そして、(A)成分のラダー型シリコン共重合体としては、(a<sub>1</sub>) (ヒドロキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位、すなわち、一般式

【化4】



又は

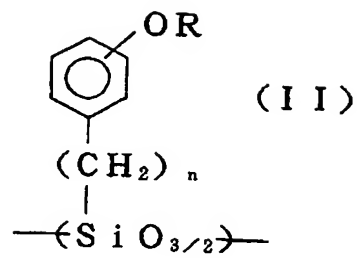
【化5】



(式中の n は 1 ~ 3 の整数である)

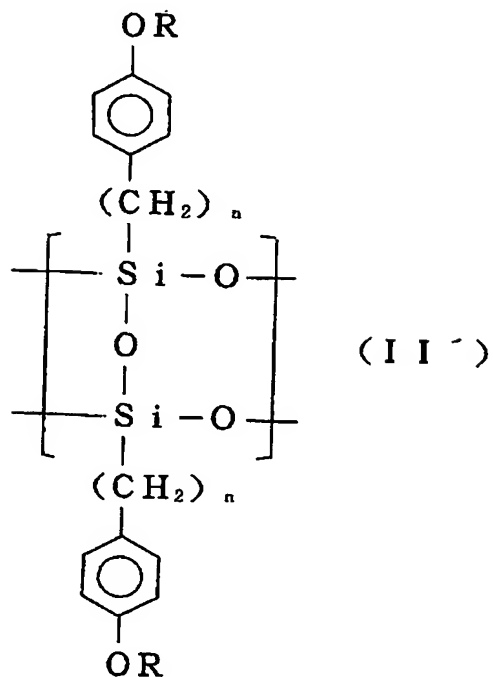
で表わされる構成単位 10 ~ 90 モル%と、(a<sub>2</sub>) (アルコキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位、すなわち一般式

## 【化6】



又は

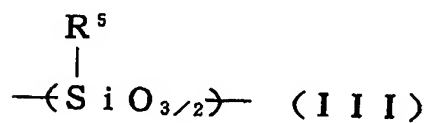
## 【化7】



(式中のRは炭素数1～4の直鎖状又は枝分れ状低級アルキル基、nは1～3の整数である)

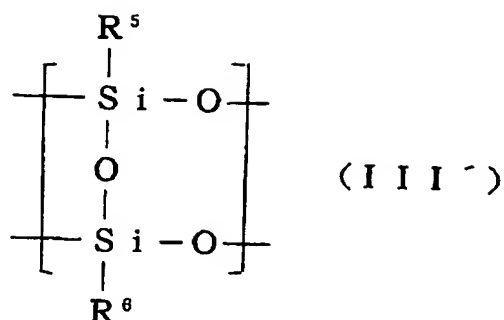
で表わされる構成単位0～50モル%と、(a<sub>3</sub>)アルキル又はフェニルシルセスキオキサン単位、すなわち式

## 【化8】



又は

## 【化9】



(式中の $R^5$ は炭素数1～20の直鎖状又は炭素数2～20の枝分かかれ状又は炭素数5～20の脂環状又は単環又は多環式アルキル基又はフェニル基である)で表わされる構成単位10～90モル%からなるラダー型シリコン共重合体を用いることが必要である。上記一般式(I I)中の $R$ としては、メチル基が最も好ましい。この一般式(I I I)中の $R^5$ としては、炭素数1～5の低級アルキル基、炭素数5～6のシクロアルキル基又はフェニル基が $k$ 値を調整しやすいのが好ましい。また、上記一般式(I)と(I I)における $-\text{OH}$ 基と $-\text{OR}$ 基は、 $o$ 位、 $m$ 位及び $p$ 位のいずれでもよいが、工業的には $p$ 位が好ましい。また、(a<sub>1</sub>)、(a<sub>2</sub>)及び(a<sub>3</sub>)単位は、通常上記一般式(I)、(I I)及び(I I I)で表わされたり、(I')、(I I')、(I I I')と表わされたりする。

このラダー型シリコン共重合体は、質量平均分子量(ポリスチレン換算)が1500～20000の範囲にあるものが好ましい。

## 【0015】

次に、(B)成分の熱又は光により酸を発生する酸発生剤は、通常化学増幅型ポジ型レジストの成分として用いられている物質であり、本発明においては、これらの中から任意に選択して用いることができるが、特にオニウム塩、ジアゾメタン系化合物が好ましい。

## 【0016】

このような光酸発生剤としては、例えばジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-tert

- ブチルフェニル) ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、トリ (4 - メチルフェニル) スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネートなどのオニウム塩や、ビス (p - トルエンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (1, 1 - ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソプロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (2, 4 - ジメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタンなどのジアゾメタン系化合物を挙げることができる。これらの中で特に好ましいのは、分解点 250℃ 以下のオニウム塩例えばトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス (p - t - ブチルフェニル) ヨードニウムの 7, 7 - ジメチル - ビシクロ - [2, 2, 1] - ヘプタン - 2 - オン - 1 - スルホン酸塩などである。

#### 【0017】

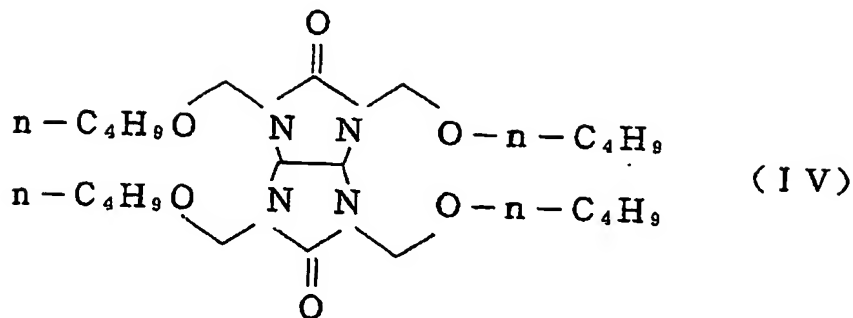
この (B) 成分の酸発生剤は、単独で用いてもよいし、2 種以上組み合わせて用いてもよい。その含有量は、前記 (A) 成分 100 質量部に対し、通常 0.5 ~ 20 質量部、好ましくは 1 ~ 10 質量部の範囲で選ばれる。この酸発生剤が 0.5 質量部未満では像形成ができにくいし、20 質量部を超えると均一な溶液とならず、保存安定性が低下する。

#### 【0018】

また、(C) 成分の架橋剤は、本発明組成物を加熱又は焼成したときに (A) 成分を架橋してハードマスク材として適切な被膜を形成しうるものであればよく、特に制限はないが、2 個以上の反応性基をもつ化合物、例えばジビニルベンゼン、ジビニルスルホン、トリアクリルホルマール、グリオキザールや多価アルコールのアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルや、メラミン、尿素、ベンゾグアナミン、グリコールウリルのアミノ基の少なくとも 2 個がメチロール基又は低級アルコキシメチル基で置換されたものが好ましい。

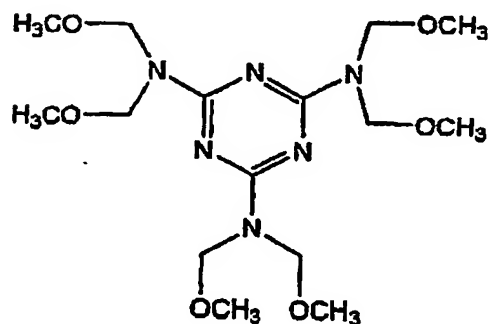
その中でも、特に式

【化10】



で表わされる 2, 4, 6, 8 - テトラ - n - ブトキシメチル - ビシクロ [1. 0 . 1] - 2, 4, 6, 8 - テトラアザオクタン - 3, 7 - ジオンや、式

【化11】



で表わされるヘキサメトキシメチルメラミンが好ましい。

これらの架橋剤は、(A) 100 質量部当り 1 ~ 10 質量部の範囲内で用いる。

【0019】

本発明の反射防止膜形成用組成物は、上記の (A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分を有機溶剤に溶解したものであるが、この際用いる有機溶剤としては、これら 3 成分を溶解しうるものであり、かつ本発明組成物の焼成条件を考慮して沸点 150℃ 以上のものの中から任意に選ぶことができる。このような溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール又はジエチレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル

、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビル酸エチルなどのエステル類が用いられる。これらは単独で用いてもよいし、また2種以上混合して用いてもよい。

この有機溶剤は、固形分全質量に基づき1～20倍量、好ましくは2～10倍量の割合で使用される。

#### 【0020】

本発明の反射防止膜形成用組成物は、ArFレーザーすなわち波長193nmの光に対する光学パラメータ(k値)が0.002～0.95、好ましくは0.1～0.7、さらに好ましくは0.15～0.4の範囲内にある反射防止膜が形成されるように調整されることが必要である。この調整は、例えば(A)成分中の(a<sub>2</sub>)成分の量を増減することによって行うことができる。このような範囲に調整することにより、反射防止膜の厚さを40～200nmにしたときに低く安定な反射率を示す。

#### 【0021】

次に、本発明の反射防止膜形成用組成物には、上記の(A)成分、(B)成分及び(C)成分に加え、必要に応じさらに(D)成分として線状ポリマーを含有させることができる。

#### 【0022】

そして、本発明組成物において、(D)成分として用いる線状ポリマーは、少なくとも水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル単位を構成単位として含むもの、すなわち水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルのホモポリマー又は水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルと他の共重合可能なモノマーとのコポリマーであるのが好ましい。

#### 【0023】

このように水酸基を含むポリマーを用いることにより、この水酸基が架橋剤として容易に高分子量化し、レジスト溶剤や現像液に対する安定性が著しく向上するという効果が奏される。この効果は、特に側鎖としてアダマンチル基のような

脂肪族多環式基を有する水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルを用いたときに増大する。

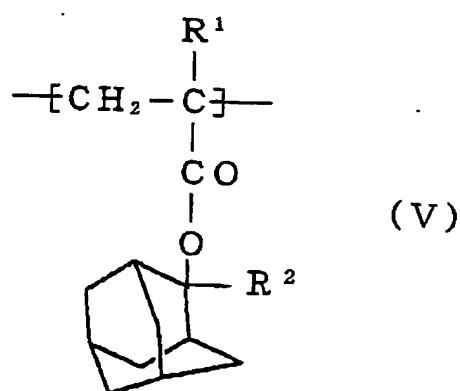
【0024】

この線状ポリマーが水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルのコポリマーの場合、水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルと共重合させるモノマー成分としては特に制限はなく、従来 A r F レジストに用いられている公知のモノマーの中から任意に選択して用いることができる。

【0025】

上記の少なくとも水酸基含有（メタ）アクリル酸エステル単位を含む線状ポリマーの中で特に好適なのは、(d<sub>1</sub>) 一般式

【化12】



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基、R<sup>2</sup>は低級アルキル基である)  
 で表わされる構成単位 10～60 モル%、好ましくは 20～40 モル%、(d<sub>2</sub>) 一般式





囲のものが好ましい。

この (D) 成分は、(A) 成分 100 質量部当り 10～100 質量部の割合で配合される。

#### 【0027】

次に、本発明の反射防止膜形成用組成物には、上記した (A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分、場合により配合される (D) 成分に加えて、さらに分散性及び塗膜均一性を付与するために慣用のイオン性又は非イオン性界面活性剤を含有させることができる。

#### 【0028】

これらの界面活性剤は、固体分合計量 100 質量部当り 0.05～1.0 質量部の割合で添加される。

#### 【0029】

本発明の反射防止膜形成用組成物は、シリコンウエーハのような基材上に慣用のスピンコーティング法により簡単に塗布し、所望の反射防止膜を形成させることができる。これまでのレジストプロセスにおいては、蒸着により基材上に酸化膜を形成し、その上にレジスト膜を施すことが必要であったことを考えれば、非常に簡便化されていることが分る。

#### 【0030】

この反射防止膜を形成するには、基材上に回転塗布し、乾燥後、溶剤の沸点以下、例えば 100～120℃において、60～120 秒間、次いで 200～250℃において、60～120 秒間焼成する多段階焼成法を用いるのがよい。このようにして、厚さ 40～200 nm の反射防止膜を形成したのち、常法によりこの上にレジスト膜を厚さ 100～300 nm の厚さで設けてレジスト材料を製造する。この場合、基材上に先ず 200～600 nm の厚さに有機膜を設け、その有機膜とレジスト膜の中間層として、上記の反射防止膜を形成させることにより、三層レジスト材料とすることもできる。

#### 【0031】

##### 【実施例】

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例

によりなんら限定されるものではない。

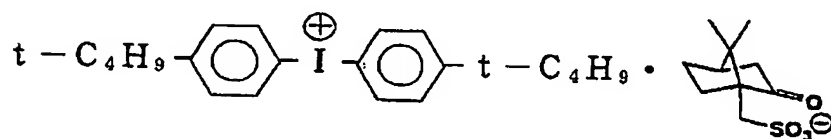
なお、各実施例においては、酸発生剤 (B) 成分、架橋剤 (C) 成分及び線状ポリマー (D) 成分として以下に示す化合物を用いた。

【0032】

(1) 酸発生剤；

(B) 成分

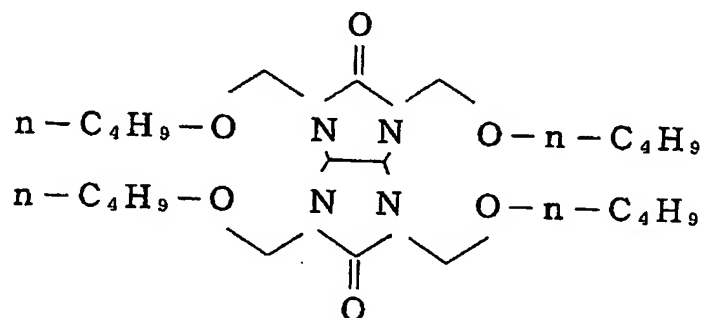
【化15】



(2) 架橋剤；

(C<sub>1</sub>) 成分

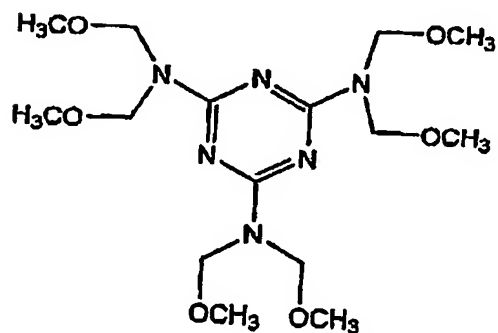
【化16】



又は

(C<sub>2</sub>) 成分

【化17】



(3) 線状ポリマー；

(D) 成分;

2-エチル-2-アダマンチルアクリレート単位、一般式(VI)におけるR<sup>3</sup>が水素原子である単位及び3-ヒドロキシアダマンチルアクリレート単位をそれぞれ30モル%、40モル%及び30モル%含むアクリレートタイプポリマー  
質量平均分子量10000

#### 【0033】

なお、各実施例における光学パラメーター(k値)は以下の方法により測定した数値である。

すなわち、試料を8インチシリコンウエーハ上に膜厚50nmで設け、スペクトロスコピックエリプソメトリー(J. A. WOOLAM社製、「VUV-VASE」)により測定し、同社製の解析ソフトウェア(WVASE32)により解析した。

#### 【0034】

##### 実施例1

ラダー型シリコン共重合体すなわち(A)成分として、p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン単位72モル%とフェニルシルセスキオキサン単位28モル%からなる共重合体(質量平均分子量7000)を用い、この(A)成分83質量部と上記酸発生剤として(B)成分3質量部と架橋剤として(C<sub>1</sub>)成分5質量部とを加え、さらに(D)成分として上記アクリレートタイプポリマー17質量部を加えたものを、プロピレングリコールモノプロピルエーテル300質量部に溶解して、反射防止膜形成用組成物を調製した。

このものの光学パラメーター(k値)は0.67であった。

次に、シリコンウエーハ上に慣用のレジストコーターを用いて上記の組成物を塗布し、100℃で90秒、続いて250℃で90秒の条件下で2段焼成することにより、厚さ55nmの反射防止膜を形成させた。

このようにして得た各厚さごとの反射率をグラフとして図1に示す。

この図から分るように、k値が0.67の場合、使用膜厚範囲40~200nmにおいて安定な低反射率を示す。

#### 【0035】

## 実施例 2

(A) 成分として、p - ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン単位 36 モル % と p - メトキシベンジルシルセスキオキサン単位 36 モル % とフェニルシルセスキオキサン単位 28 モル % からなる共重合体 (質量平均分子量 7000) を用い、この (A) 成分 100 質量部と酸発生剤として前記 (B) 成分 3 質量部と架橋剤として前記 (C<sub>1</sub>) 成分 5 質量部とを、プロピレングリコールモノメチルエーテルモノアセテートとプロピレングリコールモノメチルエーテルとの混合物 (質量比 40 / 60) 300 質量部に溶解することにより反射防止膜形成用組成物を調製した。

次に、シリコンウエーハ上に慣用のレジストコーターを用いて上記の組成物を塗布し、100℃で90秒、続いて250℃で90秒の条件下で2段焼成することにより、厚さ約50nmの反射防止膜を形成させた。

このものの光学パラメーター (k 値) は 0.67 であった。

【0036】

## 実施例 3

(A) 成分として、p - ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン単位 50 モル % と p - メトキシベンジルシルセスキオキサン単位 22 モル % とフェニルシルセスキオキサン単位 28 モル % からなる共重合体 (質量平均分子量 7000) を用い、この (A) 成分 100 質量部と酸発生剤として前記 (B) 成分 3 質量部と架橋剤として前記 (C<sub>1</sub>) 成分 5 質量部とを、プロピレングリコールモノメチルエーテルモノアセテート 300 質量部に溶解することにより反射防止膜形成用組成物を調製した。

この組成物を、実施例 1 と同様にしてシリコンウエーハ上に塗布し、100℃で90秒間加熱後、230℃で90秒間焼成することにより、厚さ70nmの反射防止膜を形成させた。このものの光学パラメーター (k 値) は 0.90 であった。

【0037】

## 実施例 4

焼成条件を 250℃で90秒間に変えた以外は、実施例 3 と全く同様にして厚

さ 70 nm の反射防止膜を形成させた。

このものの光学パラメーター (k 値) は 0.90 であった。

#### 【0038】

##### 実施例 5

(A) 成分として、p - ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン単位 72 モル % と n - プロピルシルセスキオキサン単位 28 モル % からなる共重合体 (質量平均分子量 7000) を用い、この (A) 成分 83 質量部と酸発生剤として前記 (B) 成分 3 質量部と架橋剤として前記 (C<sub>1</sub>) 成分 5 質量部とを加え、さらに線状ポリマーとして前記 (D) 成分 17 質量部を加えたものを、プロピレングリコールモノプロピルエーテル 300 質量部に溶解して、反射防止膜形成用組成物を調製した。次に、シリコンウエーハ上に慣用のレジストコーターを用いて上記の組成物を塗布し、100℃で90秒、続いて250℃で90秒の条件下で2段焼成することにより、厚さ 55 nm の反射防止膜を形成させた。

このものの光学パラメーター (k 値) は 0.55 であった。

#### 【0039】

##### 実施例 6

(A) 成分として、p - ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン単位 64 モル % とフェニルシルセスキオキサン単位 36 モル % からなる共重合体 (質量平均分子量 7000) を用い、この (A) 成分 83 質量部と酸発生剤として前記 (B) 成分 3 質量部と架橋剤として前記 (C<sub>2</sub>) 成分 5 質量部とを加え、さらに線状ポリマーとして前記 (D) 成分 17 質量部を加えたものを、プロピレングリコールモノプロピルエーテル 300 質量部に溶解して、反射防止膜形成用組成物を調製した。次に、シリコンウエーハ上に慣用のレジストコーターを用いて上記の組成物を塗布し、100℃で90秒、続いて250℃で90秒の条件下で2段焼成することにより、厚さ 75 nm の反射防止膜を形成させた。

このものの光学パラメーター (k 値) は 0.49 であった。

#### 【0040】

##### 比較例 1

反射防止膜形成用組成物として、市販のテトラアルコキシシランとモノメチル

トリアルコキシシランの加水分解物と縮合物の混合物を主体とする塗布液（東京応化工業社製、商品名「OCD T-7 ML02」）を用い、これをSOG専用コーターによりシリコンウエーハ上に塗布し、80℃で90秒、次に150℃で90秒、最後に250℃で90秒の条件下で3段焼成することにより、厚さ50nmの反射防止膜を形成させた。

上記の塗布液は溶液の乾燥に伴い、即座に粉状の析出物を生じ、これがコーティングノズル、コーターカップ、ウエーハなどのコンタミネーションとなるため、慣用のレジストコーターでは、塗布不可能であった。

#### 【0041】

##### 参考例

前記した各実施例及び比較例における反射防止膜形成用組成物について、以下の方法により保存安定性、レジストコーターによる塗布可能性、レジスト形状及び酸素プラズマエッチング耐性を試験し、その結果を表1に示した。

#### 【0042】

##### (1) 保存安定性（膜厚の変化）；

室温（20℃）と冷凍下（-20℃）において45日間保存後の試料を8インチシリコンウエーハ上に回転塗布し、所定膜厚としたとき、冷凍保存のものに比べて室温保存のものの膜厚の誤差が±5%以内の場合を○、それを超えた場合を×として評価した。

#### 【0043】

##### (2) 保存安定性（粒子の発生）；

また、(1)の室温保存のものについて、粒径0.22μm以上の粒子の発生数をパーティクルカウンターで測定し、300個以下の場合を○、それを超える場合を×として評価した。

#### 【0044】

##### (3) レジストコーター塗布可能性；

レジストコーターで塗布可能なためには、エッジリンス工程及びオートディスペンス工程で粒子の発生がないことが必要である。したがって、エッジリンス液として用いられるプロピレングリコールメチルエーテルアセテートプロピレング

リコールモノメチルエーテル及び乳酸エチルに対して溶解させ、粒子の発生の有無を観察し、発生がない場合を○、発生した場合を×と評価した。

【0045】

(4) 酸素プラズマエッチング耐性 (エッチングレート) ;

試料を以下の条件でエッチングし、そのエッチングレートを求めた。この数値が小さいほど酸素プラズマエッチング性が良好である。

エッチング装置 ; GP-12 (東京応化工業社製、酸素プラズマエッチング装置)

エッチングガス ;  $O_2/N_2$  (60/40 sccm)

圧力 ; 0.4 Pa

出力 ; 1600 W

バイアスパワー ; 150 W

ステージ温度 ; -10℃

【0046】

【表1】

例	物 性				
	保存安定性		レジスト コーターの 使用可否	酸素プラズ マエッチング 耐性 (nm/sec)	
	膜厚の変化	粒子の発生			
実施例	1	○	○	○	0.15
	2	○	○	○	0.15
	3	○	○	○	0.15
	4	○	○	○	0.15
	5	○	○	○	0.14
	6	○	○	○	0.13
比較例	×	×	×	×	0.063

【0047】

【発明の効果】

本発明によると、慣用のレジストコーターを用いたスピンコーティング法により、簡単に塗布することができ、保存安定性、酸素プラズマエッチング耐性がよく、優れたプロファイル形状のマスクパターンを与えることができ、しかも有機溶剤に分散よく溶解させた溶液に調製しているため、放射線を吸収する発色団の導入が容易で、反射防止能力の調整が可能な反射防止膜形成用組成物が提供され

る。

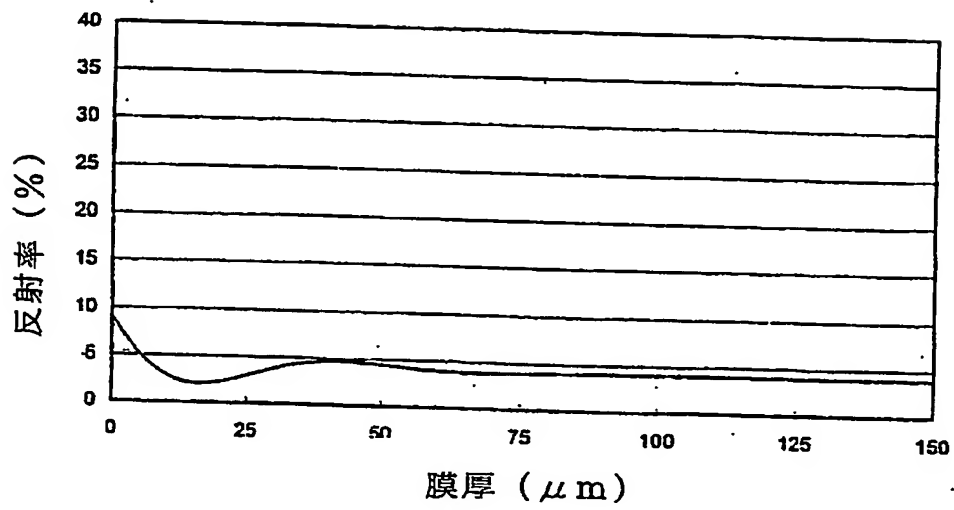
【図面の簡単な説明】

【図 1】 光学パラメーター（ $k$  値）0.67 の本発明組成物についての膜厚と反射率との関係を示すグラフ。



【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 有機溶剤に可溶で慣用のスピンコーティング法により簡単に塗布することができ、保存安定性がよく、しかも放射線を吸収する発色団を導入することにより、その反射防止能力の調整が可能な反射防止膜形成用組成物を提供する。

【解決手段】 (A) (a<sub>1</sub>) (ヒドロキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位 10～90 モル%、(a<sub>2</sub>) (アルコキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位 0～50 モル% 及び (a<sub>3</sub>) アルキル又はフェニルシルセスキオキサン単位 10～90 モル% からなるラダー型シリコン共重合体、(B) 熱又は光により酸を発生する酸発生剤及び (C) 架橋剤を有機溶剤に溶解してなり、かつ Ar フレーザーに対する光学パラメーター (k 値) が 0.002～0.95 の範囲の反射防止膜を形成しうる反射防止膜形成用組成物とする。

【選択図】 なし

特願 2003-116164

出願人履歴情報

識別番号

[000220239]

1. 変更年月日

1990年 8月30日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

氏 名

東京応化工業株式会社